

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

02.11.2004

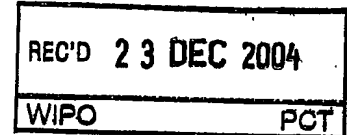
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年11月 4日
Date of Application:

出願番号 特願2003-374785
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-374785]

出願人 ステラケミファ株式会社
Applicant(s):

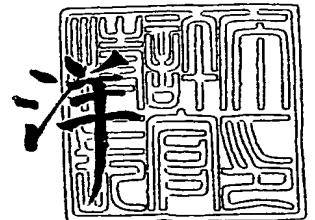


PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年12月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2004-311249!

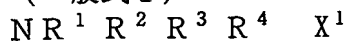
【書類名】 特許願
【整理番号】 HCI035
【提出日】 平成15年11月 4日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01M 10/40
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府泉大津市臨海町1丁目4番地ステラケミファ株式会社内
 【氏名】 西田 哲郎
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府泉大津市臨海町1丁目4番地ステラケミファ株式会社内
 【氏名】 富崎 恵
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府泉大津市臨海町1丁目4番地ステラケミファ株式会社内
 【氏名】 平野 一孝
【特許出願人】
 【識別番号】 000162847
 【氏名又は名称】 ステラケミファ株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100088096
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 福森 久夫
 【電話番号】 03-3261-0690
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 007467
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9722036

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

常温溶融塩、有機溶媒、リチウム塩、正極、負極、セパレーターを備えた非水電解液リチウム二次電池において、前記常温溶融塩が一般式 1 で示される脂肪族 4 級アンモニウム塩であり、また前記リチウム塩が一般式 2 で示されることを特徴とする非水電解液リチウム二次電池。

(一般式 1)



(一般式 2)

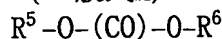


($\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ のうち少なくともひとつはエーテル基を含有している炭素数 1 ～ 4 の炭化水素基を示す。ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 のうち 2 個が互いに結合して環を形成していてもよい。 X^1 、 X^2 は含フッ素アニオンである。)

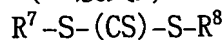
【請求項 2】

前記有機溶媒に下記一般式 A、一般式 B、一般式 C で表される構造を有する有機溶媒を含むことを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液リチウム二次電池。

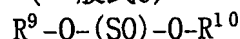
(一般式 A)



(一般式 B)



(一般式 C)



($\text{R}^5 \sim \text{R}^{10}$ は炭素数が 1 ～ 3 の飽和炭化水素基或いは不飽和炭化水素基を表し、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 、 R^9 と R^{10} が単結合或いは 2 重結合或いは 3 重結合で互いに結びつき環を形成していてもよい。)

【請求項 3】

前記有機溶媒がビニレンカーボネートを含むことを特徴とする請求項 1 ～ 2 記載の非水電解液リチウム二次電池。

【請求項 4】

前記含フッ素アニオン X^1 、 X^2 のうち少なくとも一方はテトラフルオロボレートを含むことを特徴とする請求項 1 ～ 3 いずれかに記載の非水電解液リチウム二次電池。

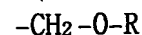
【請求項 5】

前記含フッ素アニオン X^1 、 X^2 のうち少なくとも一方はテトラフルオロボレートであることと特徴とする請求項 1 ～ 4 いずれかに記載の非水電解液リチウム二次電池。

【請求項 6】

一般式 1 で記載される常温溶融塩は、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 のうち少なくとも一つが一般式 3 で記載される構造であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 いずれかに記載の非水電解液リチウム二次電池。

(一般式 3)



(R は炭素数が 1 ～ 3 のアルキル基を示す。)

【書類名】明細書

【発明の名称】非水電解液電池

【技術分野】

【0001】

本発明は非水電解液リチウム二次電池に関するものである。

【特許文献1】特許第2981545号

【特許文献2】特開平2002-373704

【特許文献3】特開平2003-203674

【特許文献4】特開平2003-288939

【非特許文献1】Ionics, 3, 356(1997)

【非特許文献2】Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochem., 53, 329-333(1974).

【背景技術】

【0002】

近年、モバイル機器用電源としてリチウムイオン二次電池の性能が高められてきた。さらに今後も電力平準化電源・自動車用補助電源などの分野では、そのエネルギー密度の観点からリチウム二次電池の適用が期待されており高寿命化・高信頼性が望まれる。現状のリチウム二次電池は一般に正極活物質としてリチウムイオンが挿入脱離可能なセラミック酸化物、負極としてリチウム金属、またはリチウム合金、またはリチウムイオンを吸蔵放出する炭素材料、ケイ素材料、電解液としてリチウム塩を有機溶媒に溶解した溶液から構成される。

【0003】

しかしながら上記電解液に使用される有機溶媒は一般に揮発しやすく、可燃性のものであるため安全性に問題があった。これら有機溶媒に対して常温溶融塩はその不揮発性、難燃性の利点からリチウムイオン電池への適用が期待できる。

【0004】

室温溶融塩の代表的な例として1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフロボレート(EMI-BF₄)等が挙げられる。しかし、イミダゾリウム塩はリチウムよりも貴な電位で分解してしまう為リチウム二次電池への応用は困難であった。近年、より広い電位範囲で安定な常温溶融塩が検討されている。

【0005】

例えば

【非特許文献1】により、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオンと脂肪族アンモニウムカチオンからなる塩の中には融点が常温以下の化合物が存在し、電気化学的な安定性が改善されることが明らかにされている。

【0006】

さらに

【特許文献1】では、脂肪族4級アンモニウム系の常温溶融塩はリチウム二次電池への適用が可能であるとしている。しかしながら、

【特許文献1】においては、具体的には脂肪族常温溶融塩中におけるニッケル基板上においてリチウムの析出溶解が生じ得ることが示されているのみである。

【0007】

リチウム二次電池の負極材料として広く使用されている黒鉛をアンモニウムカチオンが含まれる浴中において電極として使用した際にはアンモニウムカチオンの分解や黒鉛層間への挿入が生じることが

【非特許文献2】で示されている。こうした問題に対し、

【特許文献2】には、常温溶融塩を有し、ビニレンカーボネートなどの環状エステル類を有していることを特徴とする非水電解質二次電池が示され、該環状エステル類を含むことによって負極材料表面に常温溶融塩のカチオンの還元分解を抑制する保護皮膜が形成されるため安定した充放電特性が得られることが示されている。

【0008】

また

【特許文献3】、

【特許文献4】には脂肪族常温溶融塩を含有する非水電解質電池が示され、安全性に優れ十分な充放電特性を有する非水電解質リチウム二次電池が示されている。

【0009】

上記技術においては安全性に優れ、安定した充放電挙動が得られることが示唆されているものの、例示された脂肪族常温溶融塩は粘性が高い化合物ばかりであり、粘性の低い有機溶媒と混合使用しても、電解液の電気伝導性は十分に満足のゆくものではない。特に低温域における電池の内部抵抗が増大してしまう。粘性を下げるために有機溶媒を多量に混合してしまうと、電解液の引火性が高まり、常温溶融塩を含むことによる難燃性の効果が薄れてしまう。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、非水電解液リチウム二次電池に関し、上記問題を解決することを課題とし、安全性に優れ、低温域における電解液の電気伝導性を改善し、安定した充放電特性が得られる非水電解液リチウム二次電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者等が鋭意検討した結果、上記課題を解決することに成功した。すなわち、一般式1の構造を有する脂肪族4級アンモニウムカチオンと含フッ素アニオンの組み合わせからなる常温溶融塩、特定の有機溶媒、特定のリチウム塩、正極、負極、セパレーターを備えている非水電解液リチウム二次電池である。

【0012】

このような構成からなる非水電解液リチウム二次電池において、常温溶融塩を含んでいるため常温溶融塩がもつ難燃性が非水電解液リチウム電池に付与され、非水電解液電池の安全性が高まる。

【0013】

本発明の非水電解液リチウム二次電池において、従来の技術で例示した

【特許文献2】、

【特許文献3】、

【特許文献4】には具体的な記載も示唆もない一般式1で示される常温溶融塩はそのものが高い電気伝導性を有し、非水電解液リチウム二次電池に好適に使用できる。（一般式1） $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{X1}$ （ $\text{R}_1\sim\text{R}_4$ のうち少なくともひとつはエーテル基を含有している炭素数1～4の炭化水素基を示す。ただし、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 のうち2個が互いに結合して環を形成していてもよい。 X1 は含フッ素アニオンである。）

【0014】

さらに、一般式1で記載される常温溶融塩のうち、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 のうち少なくとも一つは一般式3で記載される構造を有する常温溶融塩は特に電気伝導性に優れており、非水電解液リチウム二次電池に特に好適に使用できる。

【0015】

本発明の非水電解液リチウム二次電池において、特定の有機溶媒を含んでいることを特徴としている。特定の有機溶媒を含むことにより、電解液の粘性が低減し、低温における電気伝導性を向上できる。また、特定の有機溶媒を使用することにより、負極表面にSEI（Solid Electrolyte Interface）として知られるリチウムイオン選択的透過膜が形成され、常温溶融塩を形成するアンモニウムカチオンの分解や負極材料への挿入を抑制できる。中でも有機溶媒中にビニレンカーボネートを含んでいる場合が特に好ましく、安定した充放電特性が得られる。

【0016】

また使用するリチウム塩としては特に限定はしないが、常温溶融塩・リチウム塩を形成する含フッ素アニオンである X^1 、 X^2 のうち少なくとも一方にはテトラフルオロボレートを含んでいると好ましい充放電特性が得られる。その理由は定かではないが、テトラフルオロボレートを含む場合には正極集電体として使用されるアルミニウムの表面に不動態皮膜が形成され、アルミニウムの溶出を抑制できるためではないかと考えられる。

【0017】

上記構成からなる本発明の非水電解液リチウム二次電池は安全性に優れ、低温域における電解液の電気伝導性を改善し、安定した充放電特性が得られる。

【発明の効果】

【0018】

本発明の非水電解液リチウム二次電池は常温溶融塩を含むことにより安全性に優れ、特定の常温溶融塩と有機溶媒を混合することにより低温域における電解液の電気伝導性を改善し、安定した充放電特性が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下本発明を詳細に説明する。

本発明は一般式1の構造を有する脂肪族4級アンモニウムカチオンと含フッ素アニオンの組み合わせからなる常温溶融塩、特定の有機溶媒、特定のリチウム塩、正極、負極、セパレーターを備えている非水電解液リチウム二次電池である。

【0020】

本発明において使用する常温溶融塩を構成する脂肪族4級アンモニウムカチオンの具体例としては、トリメチルメトキシメチルアンモニウム、ジメチルエチルメトキシメチルアンモニウム、ジメチルプロピルメトキシメチルアンモニウム、ジメチルブチルメトキシメチルアンモニウム、ジエチルメチルメトキシメチルアンモニウム、メチルエチルプロピルメトキシメチルアンモニウム、トリエチルメトキシメチルアンモニウム、ジエチルプロピルメトキシメチルアンモニウム、ジエチルブチルメトキシメチルアンモニウム、ジプロピルメチルメトキシメチルアンモニウム、ジプロピルエチルメトキシメチルアンモニウム、トリプロピルメトキシメチルアンモニウム、トリブチルメトキシメチルアンモニウム、トリメチルエトキシメチルアンモニウム、ジメチルエチルエトキシメチルアンモニウム、ジメチルプロピルエトキシメチルアンモニウム、ジメチルブチルエトキシメチルアンモニウム、ジエチルメチルエトキシメチルアンモニウム、トリエチルエトキシメチルアンモニウム、ジエチルプロピルエトキシメチルアンモニウム、ジエチルブチルエトキシメチルアンモニウム、ジプロピルメチルエトキシメチルアンモニウム、ジプロピルエチルエトキシメチルアンモニウム、トリプロピルエトキシメチルアンモニウム、トリブチルエトキシメチルアンモニウム、メチルメトキシメチルピロリジニウム、エチルメトキシメチルピロリジニウム、プロピルメトキシメチルピロリジニウム、ブチルメトキシメチルピロリジニウム、メチルエトキシメチルピロリジニウム、エチルエトキシメチルピロリジニウム、プロピルエトキシメチルピロリジニウム、ブチルエトキシメチルピロリジニウム、メチルプロポキシメチルピロリジニウム、エチルプロポキシメチルピロリジニウム、プロピルプロポキシメチルピロリジニウム、ブチルプロポキシメチルピロリジニウム、メチルメトキシメチルピペリジニウム、エチルメトキシメチルピペリジニウム、プロピルメトキシメチルピペリジニウム、ブチルメトキシメチルピペリジニウム、メチルエトキシメチルピペリジニウム、メチルプロポキシメチルピペリジニウム、エチルプロポキシメチルピペリジニウム、プロピルプロポキシメチルピペリジニウム、ブチルプロポキシメチルピペリジニウム等が挙げられ、好ましくはトリメチルメトキシメチルアンモニウム、ジメチルエチルメトキシメチルアンモニウム、ジメチルプロピルメトキシメチルアンモニウム、メチルエチルプロピルメトキシメチルアンモニウム、トリメチルエトキシメチルアンモニウム、ジメチルエチルエトキシメチルアンモニウム、ジメチルプロピルエトキシメチルアンモニウム、メチルエチルプロピルエトキシメチルアンモニウム、メチルメトキシメチルピロリジニウム、エチルメトキシメチルピロリジニウム、メチルエトキシメチルピロリジニウム、エチルエトキ

シメチルピロリジニウム、メチルメトキシメチルピペリジニウム、エチルメトキシメチルピペリジニウム、メチルエトキシメチルピペリジニウム、エチルエトキシメチルピペリジニウムが挙げられ、より好ましくはトリメチルメトキシメチルアンモニウム、ジメチルエチルメトキシメチルアンモニウム、メチルエチルプロピルメトキシメチルアンモニウム、トリメチルエトキシメチルアンモニウム、ジメチルエチルエトキシメチルアンモニウム、メチルメトキシメチルピロリジニウム、エチルメトキシメチルピロリジニウム、メチルエトキシメチルピロリジニウムが挙げられ、特に好ましくはトリメチルメトキシメチルアンモニウム、ジエチルメチルメトキシメチルアンモニウム、メチルメトキシメチルピロリジニウムが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0021】

また本発明で使用する常温溶融塩およびリチウム塩を構成する含フッ素アニオンの具体例としては、例えば、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})^-$ 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)^-$ などが挙げられ、より好ましくは BF_4^- 、 PF_6^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ が挙げられ、特に好ましくは BF_4^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ が挙げられる。

【0022】

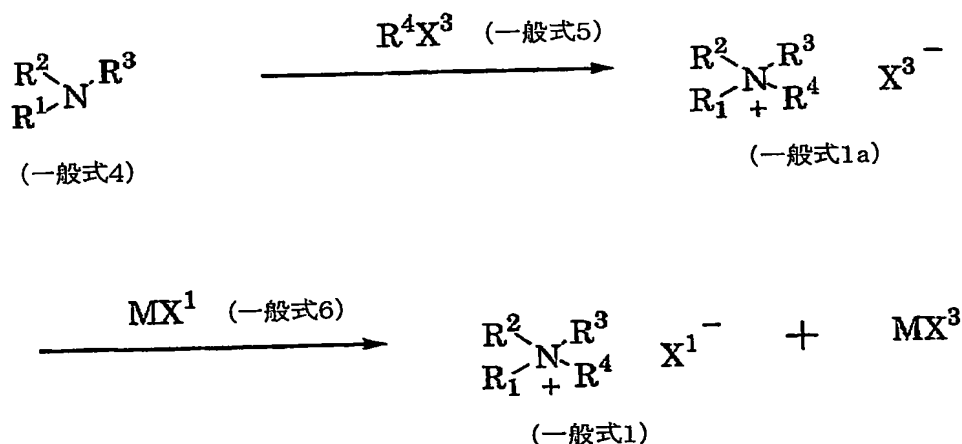
上記のアンモニウムカチオンと含フッ素アニオンから構成される常温溶融塩およびリチウムイオンと含フッ素アニオンから構成されるリチウム塩は1種類ずつ或いはそれぞれ2種類以上を混合して用いてもよい。なお常温溶融塩およびリチウム塩を構成する含フッ素アニオンのうち少なくとも一方には BF_4^- を含むことが好ましい。

【0023】

本発明で使用する常温溶融塩は種々の方法で製造される。その代表的な合成方法を下記反応式で示す。

(常温溶融塩の製造方法)

【化1】



【0024】

一般式4の脂肪族3級アンモニウムと一般式5の化合物(X^3 はCl、Br、Iなどを示す)と反応させることにより、一般式1aで表される脂肪族4級アンモニウム塩が製造され、次いで得られる一般式1aで表される第4級アンモニウム塩と一般式6で表される化合物と反応させることにより、 X^1 が X^3 以外の X^1 を示す化合物1で表される脂肪族4級アンモニウム塩(但し R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 のうち少なくとも一つが一般式4で記載される構造である常温溶融塩)が製造される。

【0025】

一般式6においてMで示される原子はH又はNa、K、Li等のアルカリ金属原子、Ca

、Mg、Ba等のアルカリ土類金属原子、Ag等の金属原子を含む。X¹はBF₄、PF₆、CF₃SO₃、N(CF₃SO₂)₂、N(CF₃SO₂)(CF₃CO)、N(CF₃SO₂)(C₂F₅SO₂)などを示す。

【0026】

出発原料として用いられる一般式4の脂肪族3級アンモニウムと一般式5で表される化合物はいずれも公知物質である。一般式4の脂肪族3級アンモニウムとしてはトリメチルアンモニウム、エチルジメチルアンモニウム、ジメチルプロピルアンモニウム、ブチルジメチルアンモニウム、エチルメチルプロピルアンモニウム、ブチルエチルメチルアンモニウム、ブチルメチルプロピルアンモニウム、ブチルエチルプロピルアンモニウム、ジエチルメチルアンモニウム、メチルジプロピルアンモニウム、ジブチルメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、エチルジプロピルアンモニウム、エチルジブチルアンモニウム、トリプロピルアンモニウム、メチルピロリジニウム、エチルピロリジニウム、プロピルピロリジニウム、ブチルピロリジニウムアンモニウム、メチルピペリジニウム、エチルピペリジニウム、プロピルピペリジニウム、ブチルピペリジニウム、ジメチルメトキシメチルアンモニウム、ジメチルエトキシメチルアンモニウム、ジメチルプロボキシメチルアンモニウム、エチルメチルメトキシメチルアンモニウム、エチルメチルエトキシメチルアンモニウム、エチルメチルプロボキシメチルアンモニウム、メチルプロピルメトキシメチルアンモニウム、メチルプロピルプロボキシメチルアンモニウム、ブチルメチルメトキシメチルアンモニウム、ジエチルメトキシメチルアンモニウム、ジエチルエトキシメチルアンモニウム、ジエチルプロボキシメチルアンモニウム、エチルプロピルメトキシメチルアンモニウム、エチルプロピルエトキシメチルアンモニウム、エチルプロピルプロボキシメチルアンモニウム、ブチルエチルメトキシメチルアンモニウム、ブチルエチルエトキシメチルアンモニウム、ブチルエチルプロボキシメチルアンモニウム、ジプロピルメトキシメチルアンモニウム、ジプロピルエトキシメチルアンモニウム、ジプロピルプロボキシメチルアンモニウム、ブチルプロピルメトキシメチルアンモニウム、ブチルプロピルエトキシメチルアンモニウム、ブチルプロピルプロボキシメチルアンモニウム、ジブチルメトキシメチルアンモニウム、ジブチルエトキシメチルアンモニウム、ジブチルプロボキシメチルアンモニウム、メトキシメチルピロリジニウム、エトキシメチルピロリジニウム、プロボキシメトキシピロリジニウム、メトキシメチルピペリジニウム、エトキシメチルピペリジニウム、プロボキシメチルピペリジニウムなどが挙げられるがこれらの限りではない。一般式5の化合物としてはクロロメチルメチルエーテル、プロモメチルメチルエーテル、ヨードメチルメチルエーテル、メチルアイオダイド、エチルアイオダイド、エチルブロマイド、n-プロピルクロライド、n-プロピルブロマイド、n-プロピルアイオダイド、iso-プロピルクロライド、iso-プロピルブロマイド、iso-プロピルアイオダイド、n-ブチルクロライド、n-ブチルブロマイド、n-ブチルアイオダイド、iso-ブチルクロライド、iso-ブチルブロマイド、iso-ブチルアイオダイド、tert-ブチルクロライド、tert-ブチルブロマイド、tert-ブチルアイオダイドなどが挙げられ、両者の反応は適当な溶媒中で行われる。

【0027】

用いられる溶媒としては、一般式4の脂肪族3級アンモニウム及び一般式5の化合物を溶解し得、反応に悪影響を及ぼさない溶媒である限り、公知のものを広く使用できる。このような溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、tert-ブタノール等の低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素等が挙げられる。これらの中でも、トルエン等の芳香族炭化水素、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素が好ましい。斯かる溶媒は、1種単独で又は2種以上混合して使用できる。

【0028】

化合物4の脂肪族3級アンモニウムと化合物5の化合物との使用割合としては、通常前者1モルに対して後者を通常0.5～5モル、好ましくは0.9～1.2モル使用する。

【0029】

一般式4の脂肪族3級アンモニウムと一般式5の化合物との反応は、通常-10～25℃において行われ、一般に数時間～72時間程度で完結する。

【0030】

上記で得られる一般式1aで表される第4級アンモニウム塩と一般式6の化合物との反応は、通常塩交換反応により行われる。

【0031】

出発原料として用いられる一般式6の化合物は公知化合物であり、例えば、 HBF_4 、 LiBF_4 、 NaBF_4 、 KBF_4 、 AgBF_4 、 HPF_6 、 LiPF_6 、 NaPF_6 、 KPF_6 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{K}$ 、 $\text{HN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{K}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{HN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})$ 、 $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})$ 、 $\text{KN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})$ 、 $\text{HN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ 、 $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ 、 $\text{KN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ などが挙げられる。

【0032】

この反応は適当な溶媒中で行われる。使用される溶媒としては、一般式1aの第4級アンモニウム塩及び一般式6の化合物を溶解し得、反応に悪影響を及ぼさない溶媒である限り、公知のものを広く使用できる。このような溶媒としては、例えば、水又はジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*tert*-ブタノール等の低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶媒が挙げられる。これらの中でも、メタノール等の低級アルコール類、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素、水が好ましい。これらの溶媒は、1種単独で又は2種以上混合して使用できる。

【0033】

一般式1aの第4級アンモニウム塩と一般式6の化合物との使用割合としては、通常前者1モルに対して後者を通常0.5～5モル、好ましくは0.9～1.2モル使用する。

【0034】

一般式1aの第4級アンモニウム塩と一般式6の化合物との反応は、通常速やかに進行するので、例えば、両者を溶媒に溶解した溶液を室温付近で10分～2時間程度放置しておくだけでよい。

【0035】

上記各反応で得られる目的物は、通常分離手段、例えば、濃縮、洗浄、有機溶媒抽出、クロマトグラフィー、再結晶等の慣用の単離及び精製手段により、反応混合物から容易に単離、精製される。

【0036】

一般式1aの第4級アンモニウム塩から X^1 が BF_4 を示す一般式1の第4級アンモニウム塩を製造する場合の反応条件を具体的に示すと、一般式1aの第4級アンモニウム塩を上記低級アルコールに溶解し、この溶液に所定量の硼フッ化水素酸、硼フッ化銀等のフッ化硼素塩を添加し、室温付近で30分程度放置する。反応により生成するハロゲン化水素を留去し、またハロゲン化銀等のハロゲン塩を濾別し、濾液を減圧濃縮し、乾燥することにより、目的化合物を単離することができる。尚、ハロゲン化水素の留去には、公知の方法、例えば、 N_2 バブリングによる留去、減圧による留去等を適用できる。

【0037】

一般式1aの第4級アンモニウム塩から X^1 が $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を示す一般式1の第4級アンモニウム塩を製造する場合の反応条件を具体的に示すと、一般式1aの第4級ア

ンモニウムを水に溶解し、この溶液に所定量のビストリフルオロメタンスルホンイミドのアルカリ金属塩（ビストリフルオロメタンスルホンイミドのリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等）を添加し、0～25℃で30分放置する。生成する目的物を適当な溶媒（例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、酢酸エチル等）で抽出し、抽出液を水で洗浄した後、減圧濃縮し、乾燥することにより、目的化合物を単離することができる。

【0038】

本発明の非水電解液リチウム二次電池に使用される有機溶媒としては電池特性に悪影響を及ぼさない限り特に限定はしないが、例えば環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、リン酸エステル、環状エーテル、鎖状エーテル、ラクトン化合物、鎖状エステル、ニトリル化合物、アミド化合物、スルホン化合物などが挙げられる。以下の化合物が例示できるがこれらに限定されるものではない。

【0039】

環状炭酸エステルとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートなどが挙げられ、鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどが挙げられる。リン酸エステルとしてはリン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸エチルジメチル、リン酸ジエチルメチルなどが挙げられる。環状エーテルとしてはテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどが挙げられ、鎖状エーテルとしてはジメトキシエタンなどが挙げられる。ラクトン化合物としてはγ-ブチロラクトンなどが挙げられる。鎖状エステルとしては、メチルプロピオネート、メチルアセテート、エチルアセテート、メチルホルメートなどが挙げられる。ニトリル化合物としてはアセトニトリルなどが挙げられ、アミド化合物としてはジメチルフォルムアミドなどが挙げられ、スルホン化合物としてはスルホランなどが挙げられる。これらの溶媒は1種類でも2種類以上を混合してもよい。

【0040】

なお本発明で使用される有機溶媒には請求項2の一般式A、一般式B、一般式Cに記載の構造を有する有機溶媒を含むことが好ましい。一般式Aで表される構造を有するものとして例えばエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどが挙げられ、一般式Bの構造を有する有機溶媒として例えばエチレントリチオカーボネート、ビニレントリチオカーボネートなどが挙げられ、一般式Cの構造を有する有機溶媒としては例えばエチレンサルファイトなどが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。これらの溶媒は1種類でも2種類以上を混合してもよい。

【0041】

さらに本発明で使用される有機溶媒にはビニレンカーボネートを含むことが好ましい。ビニレンカーボネートを含有することにより、負極表面にSEI (Solid Electrolyte Interface) として知られるリチウムイオン選択的透過膜が形成され、常温溶融塩を形成するアンモニウムカチオンの分解や負極材料への挿入を抑制できる。その結果、安定した充放電特性が得られる。

【0042】

本発明の電解液は上記の通り、常温溶融塩、リチウム塩、有機溶媒とから構成される。リチウム塩濃度は0.1M以上、2.0M以下であることが好ましく、より好ましくは0.15M以上、1.5M以下であることが好ましく、さらにより好ましいのは0.2M以上、1.2M以下である。特に好ましいのは0.3M以上、1.0M以下である。リチウム塩濃度が0.1Mに満たない場合には充放電レートが大きい場合に電極近傍においてリチウムイオンの枯渇が生じ、充放電特性が低下する。またリチウムイオン濃度が2.0Mを超えると電解液の粘度が高くなり、電気伝導性が低くなってしまう。なお上述の通り、常温溶融塩およびリチウム塩を形成するアニオンのうちいずれか一方には BF_4^- が含まれていることが好ましく、 BF_4^- の含有量が電解液中の全アニオン数の0.5%以上になるように調製するのが好ましく、より好ましくは0.8%以上になるように調製するのがよい。

【0043】

また有機溶媒の重量に対する常温溶融塩の混合重量比は1以下であることが好ましく、より好ましくは0.7以下であり、さらにより好ましいのは0.5以下である。常温溶融塩の混合重量比が1を超えると電解液の粘性が高くなり、電気伝導性が低くなる。なお有機溶媒中には請求項2の一般式A、一般式B、一般式Cで表される構造を有する有機溶媒を含むことが好ましく、これらの有機溶媒の含有量は、使用する有機溶媒がすべて一般式A、一般式B、一般式Cで表される構造を有する有機溶媒であってもよいが、好ましいのは全電解液重量に対するこれらの有機溶媒の割合が1wt%以上、40wt%以下であり、さらに好ましいのは1wt%以上、30wt%以下であり、特に好ましいのは1wt%以上、20wt%以下であり、さらに最適な濃度は1wt%以上、10wt%以下である。1wt%以下の場合には負極表面に十分な皮膜が形成されないため、常温溶融塩の分解や挿入が生じてしまう。

【0044】

本発明で使用する正極としては、活物質として、例えば LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等のリチウムと遷移金属との複合酸化物、 TiO_2 、 V_2O_5 等の酸化物、 TiS_2 、 FeS 等の硫化物などが挙げられるが、電池容量・エネルギー密度の観点からリチウムと遷移金属とのセラミリチウムを含んだ複合酸化物が好ましい。これらの正極活物質を正極として成型する際には、公知の導電助剤や結着剤とともに加圧成型でき、または正極活物質を公知の導電助剤や結着剤とともにピロリドン等の有機溶剤に混合し、ペースト状にしたものをアルミニウム箔等の集電体に塗工後、乾燥して得ることができる。

【0045】

また本発明で使用する負極としては、リチウム金属と他金属との合金、リチウムイオンが挿入脱離する材料が使用される。リチウム金属と他金属との合金としては Li-Al 、 Li-Sn 、 Li-Zn 、 Li-Si などが挙げられ、またリチウムイオンが挿入脱離する材料としては樹脂やピッチ等を焼成したカーボン材料やこれらのカーボン材料にホウ素化合物を添加したカーボン材料、天然黒鉛などを使用できる。これらの負極材料は単独で用いても、2種以上を混合して使用することもできる。これらの負極材料を負極として成型する際には、公知の導電助剤や結着剤とともに加圧成型でき、または負極活物質を公知の導電助剤や結着剤とともにピロリドン等の有機溶剤に混合し、ペースト状にしたものを銅箔等の集電体に塗工後、乾燥して得ることができる。

【実施例】

【0046】

以下に実施例を挙げて、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0047】

(合成例1)

N、N-ジエチル-N-メチル-N-メトキシメチルアンモニウムクロライドの合成
N、N-ジエチル-N-メチルアンモニウム（試薬：東京化成製）30.0gを120gのトルエンに溶解し、窒素置換した。5℃下クロロメチルメチルエーテル（試薬：東京化成製）31.2gを1時間で滴下した。5℃にて1時間攪拌し、徐々に昇温、室温にて10時間攪拌し、反応を終了した。反応液を濾別し、得られた固体を150gのトルエン、150gのアセトンにて洗浄した。減圧乾燥し53.7gの目的物（白色固体）を得た。

【0048】

(合成例2)

N、N-ジエチル-N-メチル-N-メトキシメチルアンモニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミドの合成

N、N-ジエチル-N-メチル-N-メチルメトキシメチルアンモニウムクロライド15.0gを水85gに溶解し、室温下、リチウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド（試薬：Aldrich製）26.9gを添加した。30分攪拌した後、クロロホルムを添加し、抽出した。有機層は50gの水にて15回洗浄した後、減圧濃縮し、乾燥した。無色透

明液体の目的物 33.4 g を得た。

【0049】

(電解液の調製)

常温溶融塩としてN、N-ジエチル-N-メチル-N-メトキシメチルアンモニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド (DEMMOMTFSI) とN、N-ジエチル-N-メチル-N-メトキシメチルアンモニウムテトラフルオロボレート (DEMMOMBF₄) を用い、リチウム塩としてリチウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド (LiTFSI) とリチウムテトラフルオロボレート (LiBF₄) を用い非水溶媒としてビニレンカーボネート (VC)、エチレンカーボネート (EC) とエチルメチルカーボネート (EMC) を用いて表1に記載した割合で配合して本発明の実施例 1、2 の非水電解液を調製した。また比較例としてLiTFSI、ECおよびEMCからなる電解液(比較例1、2)、LiPF₆ ECおよびEMCからなる電解液(比較例3)を調製した。

【0050】

(電解液の電気伝導度と電池特性の評価)

電気伝導度の測定にはRadiometer社製電気伝導度メーターを使用した。測定セルにはRadiometer社製CDC641Tを使用した。

【0051】

二次電池の作成は図1に示すようなコイン型非水電解液リチウム二次電池を作成した。図1において、1は負極、2は正極、3は多孔質セパレーター、4は負極缶、5は正極缶、6はガスケット、7はスペーサー、8はスプリングである。

【0052】

図1に示す非水電解液リチウム二次電池を以下に示す手順で作成した。まず負極1の作成法を示す。天然黒鉛と結着剤のポリフッ化ビニリデン (PVdF) とを9:1の重量比で混合しN-メチルピロリドンを加えペースト状にした。これを厚さ22 μ mの銅箔上に電極塗工用アプリケーションで均一に塗工した。これを120℃で8時間、真空乾燥し、電極打ち抜き機で直径16mmの負極1を得た。次に正極2の作成法を示す。LiCoO₂粉末と導電助剤のアセチレンブラックと結着剤のPVdFを90:5:5の重量比で混合し、N-メチルピロリドンを加えペースト状にした。これを120℃で8時間、真空乾燥し、電極打ち抜き機で直径16mmの正極2を得た。負極1を負極缶4の底面に載せ、その上に多孔質セパレーターを載置した後、実施例1で調製した非水電解液を注入し、ガスケット6を挿入した。その後、正極2とさらにその上に、スペーサー7とスプリング8と正極缶5とを順々にセパレーター上に載置し、コイン形電池かしめ機を使用して、負極缶4の開口部分を内方へ折曲することにより封口し非水電解液リチウム二次電池を作成した。

【0053】

実施例2、ならびに比較例1～比較例3は実施例1の電解液と同様の方法で電気伝導度測定し、実施例1と同様の操作をして非水電解液リチウム二次電池を作成した。上記の通り作成した電池をを下記のように評価した。充電は0.4mAの一定電流でおこない、電圧が4.1Vに到達した時点で4.1Vで1時間定電圧充電した。放電は1.0mAの定電流でおこない電圧が3Vになるまで放電した。電圧が3Vに到達したら3Vで1時間保持し、以上の充電と放電を合わせて1サイクルとした。

【0054】

【表 1】

	常温溶融塩 (含有量/wt%)	リチウム塩 (含有量/M)	有機溶媒 (含有量/wt%)	電気伝導度 /mScm ⁻¹		電池 特性
				25℃	-10℃	
実施例1	DEMMOMTF SI (12.5) + DEMMOMBF ₄ (0.5)	LiTFSI (0.5)	VC(5) + EC(15.6) + EMC(54.4)	10	5	良好
実施例2	DEMMOMTF SI (13)	LiTFSI (0.5) + LiBF ₄ (0.02 5)	VC(5) + EC(15.6) + EMC(54.4)	9.8	4.9	良好
比較例1	なし	LiTFSI (0.5)	EC(25) + EMC(75)	6.5	3.4	不良
比較例2	なし	LiTFSI (1.0)	EC(25) + EMC(75)	6.6	3.6	不良
比較例3	なし	LiPF ₆ (1.0)	EC(25) + EMC(75)	8.0	3.1	良好

【図面の簡単な説明】

【0055】

【図1】 本発明の実施例で作成したリチウム二次電池の半断面図である。

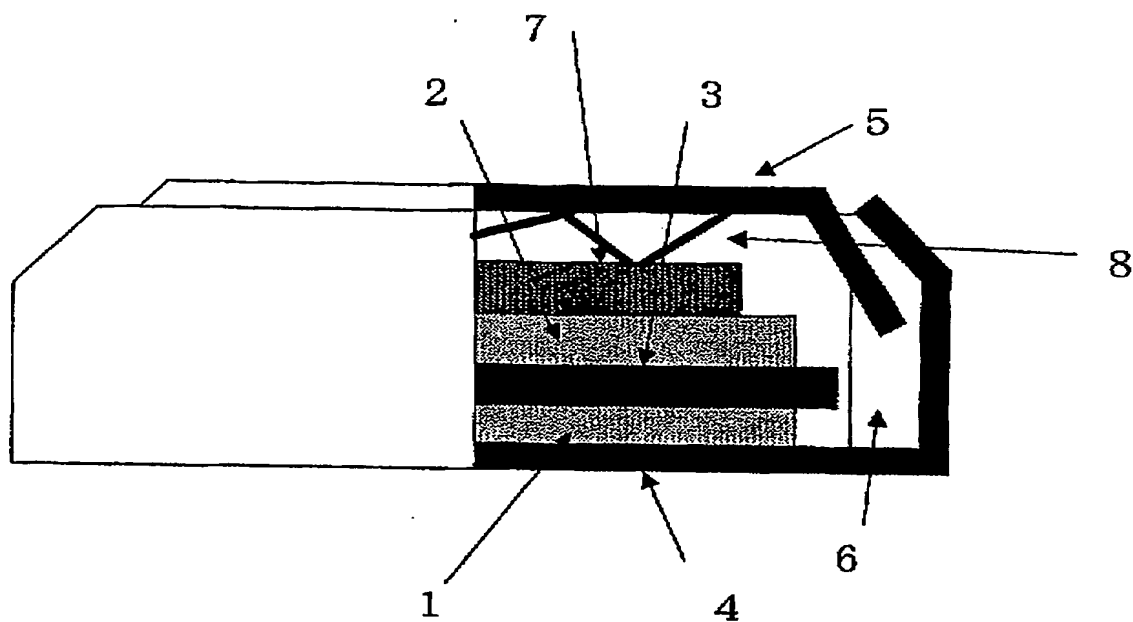
【符号の説明】

【0056】

- 1 負極
- 2 正極
- 3 多孔質セパレーター
- 4 負極缶
- 5 正極缶
- 6 ガスケット
- 7 スペーサー
- 8 スプリング

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】リチウム二次電池に関し、電解液に使用される有機溶媒は一般に揮発しやすく、可燃性のものであるため安全性に問題があった。これら有機溶媒に対して常温溶融塩はその不揮発性、難燃性の利点からリチウムイオン電池への適用が期待できる。しかし、脂肪族常温溶融塩は粘性が高い化合物ばかりであり、電解液の電気伝導性は十分に満足のゆくものではない。特に低温域における電池の内部抵抗が増大してしまう。粘性を下げるために有機溶媒を多量に混合してしまうと、電解液の引火性が高まり、常温溶融塩を含むことによる難燃性の効果が薄れてしまうという問題があった。

【解決手段】一般式 $1 \text{ (NR}^1 \text{ R}^2 \text{ R}^3 \text{ R}^4 \text{ X}^1 \text{)}$ の構造を有する脂肪族 4 級アンモニウムカチオンと含フッ素アニオンの組み合わせからなる常温溶融塩、特定の有機溶媒、特定のリチウム塩、正極、負極、セパレーターを備えている非水電解液リチウム二次電池とすることで、安全性に優れ、低温域における電解液の電気伝導性を改善し、安定した充放電特性が得られる。

【選択図】

図 1

特願 2003-374785

出願人履歴情報

識別番号

[000162847]

1. 変更年月日

1999年 9月21日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府大阪市中央区淡路町3丁目6番3号 NMプラザ御堂筋

氏 名

ステラケミファ株式会社